



(51) 国際特許分類6 D06M 15/61	A1	(11) 国際公開番号 WO97/34040 (43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00651 (22) 国際出願日 1996年3月14日(14.03.96) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小泉博史(KOIZUMI, Hiroshi)[JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島627番12号 Shizuoka, (JP) 三崎陽子(MISAKI, Youko)[JP/JP] 〒569 大阪府高槻市宮田町2丁目13番20号 302号室 Osaka, (JP) 世喜克彦(SEKI, Katsuhiko)[JP/JP] 〒651-22 兵庫県神戸市西区榎野台3丁目1番地の10 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: DEODORIZING FIBER, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND DEODORIZING FIBER PRODUCT (54) 発明の名称 消臭性繊維、その製造方法及び消臭・繊維製品 (57) Abstract A deodorizing fiber having persistent deodorizing properties, comprising a base material with an acid group content of 0.01 to 2.5 mol/kg-fiber, and bearing an amino compound in an amount of 0.03 to 3 mol/kg-fiber in terms of an amino group through bonding of at least a part of the amino groups to the acid groups. The acid group is a carboxyl or sulfo group, and the amino compound is a water-soluble polyamine having a molecular weight of 1,000 to 200,000. The fiber is prepared preferably by bringing a water-soluble polyamine compound into contact with a wet gel acrylic fiber which has been wet spun and has never been dried and conducting heat treatment preferably at 100 to 180 °C under wet heat conditions. A fiber product prepared by mixing the above fiber with another deodorizing fiber containing anionic functional groups has the effect of removing a composite odor.		

(57) 要約

繊維基質中に酸性基を0.01~2.5mol/kg繊維の割合で含有する繊維であって、かつ該繊維がアミノ基含有化学物質をアミノ基として0.03~3 mol /kg繊維の割合で、少なくとも前記アミノ基の一部で前記酸性基との結合を介して担持してなる耐久性の臭気除去性能を有する消臭性繊維が開示される。本発明の消臭性繊維において酸性基はカルボキシル基、スルホン基であり、アミノ基含有化学物質は分子量1,000 ~200,000 の水溶性ポリアミンである。本発明の繊維は、好ましくは湿式紡糸され未だ一度も乾燥されたことのないウエットゲルアクリル繊維に水溶性ポリアミン化合物を接触付与し、好ましくは 100~ 180℃の湿熱下で熱処理することによって調製される。本発明の前記繊維と陰イオン性官能基を含有する消臭性繊維と混用した繊維製品は、複合臭を消臭する効果を示す。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CC	中東アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CF	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	スイス	KR	大韓民国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CK	中国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	LR	スリランカ	PT	ポルトガル	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国			RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

明 細 書

消臭性繊維、その製造方法及び消臭・繊維製品

技術分野

本発明は、住環境空間で嗅覚が知覚する悪臭を除去する機能を有するいわゆる消臭性繊維及びその製造方法に関する。本発明は、広範な種類の臭いを除去することができる消臭性繊維製品にも関係している。

背景技術

近年、生活環境における快適性への関心が高まり、室内、冷蔵庫内、車内または種々の環境内に存在する悪臭の除去に関して様々な提案がなされている。中でもオフィス、家庭または自動車内におけるタバコ臭の消臭は、禁煙運動の浸透に伴いクローズアップされてきている。

これまでにタバコ臭の消臭を目的としたアミン系化合物を利用する消臭材について、すでに提案がなされている。例えば、ポリエチレンイミンと非イオン性の吸湿性有機物を担持する消臭材を保持させたアクリル繊維織物が特開平 3 - 146064号公報に開示されている。この提案によるものは洗濯耐久性及び加工性において十分満足できるレベルにあるものとはいえなかった。また、セルロース分子に反応性基を導入してポリエチレンイミンを反応させるタバコ喫煙用フィルターのための素材が特開昭57-16687 号公報に開示されている。しかし、この提案による例は反応性基部位を均一にできないため反応したポリエチレンイミンの偏在化が起こりポリエチレンイミンが脱落し易いものであった。

更に、洗濯耐久性向上の目的でアクリル繊維製造段階の膨潤ゲル繊維（未乾燥繊維）にアミノ基を導入した金属ポリフィリンを付与した後、繊維を乾燥緻密化した消臭性アクリル系合成繊維及びその製造方法が特開昭62-141128号公報に開示されている。この提案によるアクリル系合成繊維の消臭性は、洗濯耐久性については満足できるレベルにあるが、染色耐久性は十分満足できるレベルにはない。同公報中で金属ポリフィリンにポリアミン化合物であるポリビニルアミンを化学結合させることの記載がある。この例の場合、ポリビニルアミンと金属とが錯体を形成し、水溶性ではなくなるので繊維に水溶液等の状態で繊維に付与することが困難であり、結局繊維の表面にだけ錯体を付着することになる。その結果、加工繊維製品の染色耐久性が更に劣るものとなる。

従来、繊維の染色性改良の方法の1つとして、繊維基質にアミン化合物を化会的に付与することが知られている。例えば、繊維形成性重合体を共重合する方法（特公昭47-15096、特公昭47-32159、特公昭48-30479、特公昭55-6725）、繊維形成後に繊維にグラフト重合する方法（特公昭46-11671、特公昭37-2997）、ポリマーブレンド法（特公昭38-20972、特公昭37-15415）、繊維に直接含浸する方法（特公昭29-8217、特公昭47-23988、特公昭48-23834）等を挙げることができる。しかし、これら何れの方法においても含有するアミン化合物は、塩型に処理することが好ましいことが記載されている。しかし、これらの既知の方法による繊維は、悪臭性のカルボニル基を含有する化合物や酸性化合物の悪臭に対する消臭性能が乏しいものであった。

特公平2-22673号公報には、異なる複数の臭気に対する消臭有効成分を含浸した担体を複数種組み合わせた空気清浄フィルターが開示されている。繊維表面に消臭剤を担体に含浸または塗布して消

臭成分を付着させただけでは繊維製品の風合いが硬く、また洗濯、染色等の処理により容易に消臭活性成分が脱落してしまうので、洗濯耐久性、染色性耐久性、またはファッション性が要求される衣料、インテリア繊維製品（interior and furnishings）分野への応用は不可能である。

一般に、消臭性繊維を用いた繊維製品は、当然のことであるが、消臭性繊維の消臭性能について洗濯耐久性が必要である。多方面への用途展開を考慮すると、消臭性繊維でも一般の繊維製品同様に染色の要求が強い。繊維の消臭性能が染色後にも保持されることが実用上必要である。すなわち染色された消臭性繊維の染色耐久性が極めて重要な要求特性となる。

ここでいう洗濯耐久性とは、繊維上の付着物を水流による機械的な作用と繊維製品の変色及び物理的な性質の低下を起こさない必要最低限の界面活性剤による化学的作用を利用して付着物を剥離したときの性能保持性をいう。洗濯は、通常物理的吸着の様な非常に弱い結合による付着物の脱落を目的とする処理である（詳細な洗濯試験法は、JIS-L-0217に記載されている）。一方、染色耐久性とは、繊維上の付着物を熱による強い熱力学的作用により付着物を剥離したときの性能保持性を示すものであり、物理吸着物の脱落に加えイオンの結合物の脱落をも示すものである。したがって、消臭性繊維の染色加工後の悪臭物質に対する消臭性能の保持は、非常に困難な問題として扱われていた。

発明の開示

本発明の目的は、最も広い意味で、耐久性のある消臭効果を有する消臭性繊維及び消臭性の繊維製品を提供することにある。

本発明の具体的な目的は、染色加工、洗濯等の通常繊維製品が被

る各種の処理に対して顕著な耐性を示す消臭性繊維及び繊維製品を提供することにある。

本発明は、より具体的には、特に前記した日常的に被る処理を受けても優れた消臭効果が消失しない繊維原料の提供を目的としている。

本発明は、更に、広範なスペクトラムの臭気に対して優れた消臭効果を有する耐久性の繊維製品の提供も目的としている。

本発明は、最も広義には、繊維基質中に酸性基が $0.01 \sim 2.5 \text{ mol/kg}$ 繊維の割合で含有する繊維であって、かつ該繊維がアミノ基含有化学物質をアミノ基として $0.03 \sim 3 \text{ mol/kg}$ 繊維の割合で、少なくとも前記アミノ基の一部で前記酸性基との結合を介し担持してなるものであることを特徴とする消臭性繊維である。

ここで酸性基は、繊維を形成している基質が含有している酸性基であり、例えばカルボキシル基、スルホン基であり、アミノ基含有化学物質と反応可能なものである。

本発明が対象とする繊維は、有機質の繊維であり天然繊維、化学繊維及び合成繊維を包含する。天然繊維の代表例は、木綿及び羊毛である。化学繊維はビスコースレーヨン、キュプラ、モノウムレーヨン等の再生セルロース繊維、セルロースアセテート等の天然セルロース原料の化学変性を経て繊維成形された繊維を含む。合成繊維は、繊維形成性の合成有機重合体繊維であり、代表的には、ポリアミド繊維、アクリロニトリル系繊維、ポリエステル繊維等である。

これら繊維が本来的に酸性基を有していない場合は、繊維基質に酸性基を有する改質化合物を化学的に付加結合させるか、繊維を適当な改質剤で処理して酸性基が導入され酸性基を所定量含有する繊維を調製し基質繊維として用いることができる。繊維が合成有機重合体繊維である場合には、前記酸性基は、重合体の調製時に酸性基

を有する共重合性のモノマーを所定量共重合して導入し、得られる共重合体を既知の紡糸、延伸プロセスを用いて繊維当り0.01～2.5mol/kg繊維の酸性基を含有する繊維を容易に得ることができる。アクリロニトリル系繊維は、前記手段により酸性基を所定量含む共重合体を容易に調製できるので、本発明において、最も好適な対象繊維基質として用いることができる。

本発明において、アミノ基は、塩置換されていないアミノ基であって、分子中に2個以上のアミノ基を有する分子量1000～200,000のポリアミン化合物を繊維に化学結合させることで導入され、繊維に強固に担持されている。

塩置換されたアミノ基は、例えばアミノ硫酸塩や塩化アミノ塩酸塩のごとく酸で中和されたもので、カルボニル基含有化合物や酸性化合物由来の悪臭を満足できる程には吸着しないし、消臭性効果について耐久性のある繊維を得ることができない。

本発明の消臭性繊維は、前記アミノ基が繊維に含有される酸性基の50mol%～100mol%好ましくは60mol%以上に化学結合することによって強固に担持される。かくして、本発明の消臭性繊維は、繊維基質中の酸性基と化学結合された充分量のアミノ基を保持しているので、硫化物、アルデヒド類等の酸性の臭気の消臭効果が大きく、その消臭効果は染色加工、洗濯等の化学的物理的作用に対して耐性を示す繊維となる。

但し、該消臭性繊維は、フリーなアミノ基が消臭作用を発揮するので、繊維基質中の酸性基の量が多くかつ付与されるアミノ基の量が少い場合、消臭効果を発揮しなくなるので、アミノ基付与量を多くし、フリーのアミノ基が存在する繊維であることが必要である。

本発明の消臭性繊維は、繊維基質に前記した量の酸性基を含有する繊維を原料としてこれに水溶性のポリアミン特に分子量1,000～

200,000の水溶性ポリアミンの前記酸性基のモル量に対して 0.025～5 mol / kg溶液量を含む水溶液と接触させて付与し、この水溶性ポリアミン付与繊維を好ましくは 100℃以上の雰囲気温度で加熱処理することによって調製することができる。但し、水溶性ポリアミン処理浴の濃度は、繊維に所定量の水溶性ポリアミン化合物を付着させることが可能であればどんな濃度であってもよく、繊維への付着量は搾液率等に基いて決定することもできる。

加熱処理が湿熱加熱であるとき、染色加工、洗濯に対して更に耐性のある消臭効果を有する繊維を得ることができる。

本発明の消臭性繊維がアクリロニトリル系繊維である場合、アクリロニトリル系繊維が湿式又はギャップ紡糸式の湿式紡糸法による紡糸、延伸法を経て繊維形成され、延伸後未だ一度も乾燥されたことのない繊維（以下、未乾燥繊維と呼ぶことがある）に水溶性ポリアミン化合物を付着させる方法により、染色加工等の処理に対する消臭効果の耐性を一層高めることができる。

本発明の消臭性繊維は、長繊維、短繊維であることができる。合繊である場合、繊維はトウ状態に調製することができる。本発明の消臭性繊維は、糸の形態のまま、そして多くの場合そうであるような織物、編物若しくは不織布の形態に加工され、衣料他の二次製品の形態で使用される。

本発明の消臭性繊維は、前記した繊維製品にあって、製品の全てを本発明の消臭繊維で構成することができる。本発明の消臭繊維は、他の汎用繊維と混用して二次製品を調製することもできるが、特に本発明の消臭繊維を少くとも5重量%と塩基性の臭気に対して消臭活性を示す消臭性繊維のうち特に陰イオン性官能基を繊維重量に対して 0.2～10当量/kg繊維含む繊維か若しくは前記陰イオン性官能基が 0.1～5 当量/kg繊維以下の遷移金属と結合した消臭性繊維

を少なくとも 0.1重量%混用して構成される繊維製品とすることにより、酸性化合物系の臭気と塩基性化合物系の臭気の混在する雰囲気、すなわち消臭スペクトラムの広範で高度の消臭性能を示し、優れた耐久性の消臭性を有する繊維製品となる。

ここで塩基性の臭気に対して消臭活性を示す消臭性繊維の陰イオン性官能基とは、スルホン基又はカルボキシル基であり前記した酸性基と同様の方法によって天然繊維、化学繊維又は合成繊維基質に導入されたものである。そして遷移金属は、金属の硫酸塩、硝酸塩等の塩類の水溶液の態様で前記陰イオン性官能基を含有する繊維に接触処理することにより繊維中に導入されたものである。

混用繊維は、汎用繊維に常用の加工法を適用し混紡織物又は編物、交撚、交編、不織布等の加工製品に加工することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の消臭性繊維に含有される酸性基は、カルボキシル基又はスルホン基、特にスルホン基であることが好ましい。本発明の消臭性繊維が含有する酸性基は、 $0.01 \sim 2.5 \text{ mol/kg}$ 繊維、好ましくは $0.01 \sim 1.5 \text{ mol/kg}$ 繊維の割合である。酸性基が 0.01 mol/kg 繊維未満では、アミノ基を含有する水溶性ポリアミン化合物と酸性基との結合が不十分となり、アミノ基を含有する水溶性ポリアミン化合物が洗濯、染色処理により容易に脱落するため本発明には用いられない。また、酸性基が 2.5 mol/kg 繊維を越えると、繊維中の酸性基含有高分子化合物が洗濯、染色処理により容易に脱落するので好ましくない。

繊維が含有する酸性基は、酸性基を本来実質的に含有しない繊維にあっては、繊維基質に酸性基を有する化学物質をグラフト重合等公知方法により付加するか、繊維基質を酸化等の化学処理により変

成して所定量のカルボキシル基を形成することにより導入することができる。このような酸性基導入手段は、羊毛、木綿、再生セルロース繊維、セルロースアセテート繊維に所定含有量のカルボキシル基を含有する繊維の調製法として用いることができる。

合成有機重合体繊維の酸性基は、酸性基を有するモノマーの所定量共重合した重合体を調製し、この共重合体を用いて、共重合体の実用上適切な既知の紡糸延伸法を適用することによって容易に所定量導入することができる。

ポリアミド繊維、ポリエステル繊維等の縮合系の共重合体、及びアクリロニトリル系繊維のような付加重合系の共重合体それぞれにおいてカルボキシル基又はスルホン基をもつ共重合モノマーを添加して所定量の酸性基を有する繊維形成性共重合体を調製することは既知方法より可能なことである。

アクリロニトリル系繊維は、共重合法を適用して、カルボン酸基又はスルホン基を有する繊維を調製するのに適した繊維である。所定量のカルボキシル基、又はスルホン基を有するモノマーの共重合体の繊維形成方法や得られた繊維の性能は、汎用のアクリロニトリル系繊維と実質的に変るところがないので、本発明の消臭性繊維の繊維基質提供素材として好都合である。

本発明の消臭性アクリロニトリル系繊維を構成するアクリロニトリル系合成繊維は、30重量%以上のアクリロニトリルとアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、イタコン酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸塩、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸塩、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸塩等のビニル単量体の1種又は2種以上を共重合させて得られる共重合体繊維を例

示することができる。本発明において特に好ましく用いられるアクリロニトリル系繊維は、80重量%以上のアクリロニトリルとアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、メタリルスルホン酸塩、スチレンスルホン酸塩等のビニル単量体の1種又は2種以上を共重合させて得られる共重合体繊維である。

本発明の消臭性繊維が含有するアミノ基は、繊維に対して0.03～3.0mol/kg繊維、特に望ましくは0.05～2mol/kg繊維含有する必要がある。0.03mol/kg繊維未満ではカルボニル基を含有する化合物や酸性化合物の悪臭に対する吸着性能が低く、3mol/kg繊維を越えるときは繊維の風合いが著しく低下する。

そして、アミノ基は繊維中アミノ基を有するポリアミン化合物、好ましくは分子量1,000～200,000のポリアミン化合物の酸性基との結合により固定的に保持されている。

本発明の消臭性繊維において、アミノ基を導入するポリアミン化合物は、好ましくは2官能性以上の塩置換していない水溶性のポリアミン化合物が選択的に用いられる。水溶性のポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジアミノプロピルアミン、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)、カルボヒドラジン、チオカルボヒドラジド、チオセミヒドラジド、チオ尿素、グアニジン塩類、グアニル尿素類、1, 4-ジアミノブタン、ジアミノプロパン、ジアミノマレオニトリル、スピロアセタール化合物、ドデカンジオヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、ステアリン酸ジエチレントリアミン、キトサン、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、アミノ変性アクリルポリマーの等の1種又は2種以上を用いることができる。

本発明では、アミノ化合物は繊維への付与処理の際、水溶液とし

てまた乳化分散液として用いてもかまわない。但し、好ましくは、水溶性アミン化合物を用いる。これは水溶液等水を媒体とした際の処理浴の安定性もさることながら、本発明でいう酸性基とアミノ基との強固な結合、高い結合率を得るためには、水溶性アミン化合物の方が、好ましいためである。アミン化合物が水溶性でない場合は、結合率が若干低くなる。

特に、分子量が1,000 以上200,000 以下の水溶性ポリアミン化合物が望ましい。分子量が1,000 未満ではアクリル系合成繊維を構成する分子鎖と水溶性ポリアミン化合物を構成する分子鎖1本当たりの結合の割合が低下し、染色処理により容易に結合が断ち切られることにより水溶性ポリアミン化合物が脱落するため本発明には用いられない。また、分子量が200,000 を越えるときは繊維の風合いが低下するため好ましくない。また、水不溶性ポリアミン化合物では繊維内部への拡散が乏しいため表面への固着となり、繊維の接膠着が発生し望ましくない。具体的には、例えばポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、アミノ変性アクリルポリマーの1種又は2種以上が望ましく用いられる。しかし、該水溶性ポリアミン化合物と金属または金属イオンとを混入することは金属錯体を形成し、水溶性でなくなるために該繊維に付与した際の耐久性が著しく低くなり好ましくない。

本発明の消臭性繊維におけるポリアミン化合物に対する酸性基の結合率は、50～100mol%が望ましい。特に望ましくは、60～100mol%である。酸性基の結合率が50mol%未満では染色耐久性が低く、消臭効果の耐久性が劣る。

酸性基の結合率は、繊維の総酸性基量及びポリアミン化合物の官能基と結合していない残存酸性基量（以下略して単に「残存酸性基量」と言う）の測定によって下式より求めることができる。

$$\text{酸性基の結合率(mol\%)} = (\text{総酸性基量} - \text{残存酸性基量}) / \text{総酸性基量} \times 100$$

(ただし、総酸性基量及び残存酸性基量の単位は mol/kg繊維である。)

本発明の消臭性繊維は、所定量の酸性基を含有する繊維と水溶性ポリアミンとを接触させて、前記繊維に所定量の水溶性ポリアミンを付着させ、次いで熱処理することにより水溶性ポリアミンのアミノ基と繊維基質上のカルボキシル基、スルホン基等の酸性基の70～100%と結合させ、アミノ基を有するポリアミン残基を繊維基質に固定して担持することによって調製される。

熱処理は、100℃以上の温度で乾熱雰囲気中で行うことができるが、乾熱処理では時間がかかる。湿熱条件下で行なう方が好ましい。好適には、ここで用いる湿熱条件は、前記繊維を100℃～180℃、特に望ましくは105℃～130℃の温度の加圧水蒸気で約30秒～10分処理することである。加圧水蒸気温度が100℃未満では、アミノ基を含有するアミン化合物と繊維の酸性基との十分な結合進行せず、アミノ基を含有するアミン化合物が洗濯により容易に脱落するので本発明においては用いられない。また、水蒸気温度が180℃を越える場合は、繊維の風合いが著しく低下するため同様に本発明においては用いられない。

酸性基を含有する繊維と水溶性アミン化合物の接触は、繊維を水溶性アミン化合物の水溶液に浸漬し、搾液することにより行なえる。この際の水溶液の水溶性アミン化合物の濃度は、浸漬、搾液の操作条件により多少異なるが約0.01～約20重量%水溶液であり、付着量が繊維重量に対して0.05～10重量%になるようにマングル、セントル等により搾液若しくは水切りにより調整される。浸漬時の水溶液の温度は、任意に設定して支障はない。熱処理操作は、処理対象

繊維の形状的態様によって、繊維加工工場で汎用される熱処理装置を用いて行うことができる。例えば、繊維がトウ、織物、編物、不織布等の連続した長尺物であれば、ディップーパッドに続いてテントーあるいはスチーマー、トウリアクター、拡布式湿熱処理機等を適用して行うのが好便である。処理対象繊維がセーター等高次加工繊維製品ならば、熱処理はバッチ式乾燥機、タンブルドライヤー、湿熱タンブラーを用いることもできる。

熱処理後の繊維は、水洗等によって過剰に付着した水溶性アミン化合物を除去すべきことはいうまでもない。

対象繊維がアクリロニトリル系繊維の場合、繊維が湿式紡糸され、適当な延伸処理を経て形成され、未だ一度も乾燥されたことのない繊維（ウェットゲル繊維といわれることがある）の状態で水溶性ポリアミン化合物と接触させ、繊維に水溶性ポリアミンを付与する方法が特に好ましい。ここで未だ一度も乾燥されたことのないアクリロニトリル系繊維とは、アクリロニトリル系繊維構造が乾燥により不可逆に緻密化する以前の水膨潤状態の繊維（未乾燥繊維）を指すものとし、下記で定義する最初の膨潤度（ Q_c ）が50～250重量％好ましくは60～200重量％のアクリロニトリル系繊維である。

$$Q_c(\%) = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100$$

（但し、上式において、 W_1 は未だ一度も乾燥されたことのない水を含む繊維数 g を採用し、25℃、900 G で5分間遠心分離にかけた試料の秤量値（ g ）であり、 W_2 は前試試料を105℃で2時間乾燥した試料の秤量値を表わす）

水溶性ポリアミン化合物をアクリロニトリル系合成繊維の未乾燥繊維に付着した後、乾燥熱処理することにより残存酸性基量が低下し、酸性基の結合率は向上する。この熱処理後水蒸気処理することで更に残存酸性基量が低下し、酸性基の結合率は向上する。これは

、アクリロニトリル系合成繊維の断面内で酸性基と水溶性ポリアミン化合物のアミノ基のイオンの分子間架橋反応が湿熱処理により促進していることに起因しているためである。この分子間架橋反応の促進により、洗濯耐久性及び染色耐久性の向上させることができるものと考えられる。

このような未乾燥繊維の作用効果は、セルロース系の各種繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維ではなく、アクリロニトリル系合成繊維独特のものである。

以上のごとく調製される本発明の消臭性繊維は、アミノ基を含有するが故に消臭性を発揮する繊維であり、紡織繊維原料として、単独あるいは他の汎用の紡織繊維原料と混合して繊維業界で知られているあらゆる加工方法を適用して任意の形態の高次加工製品を製造することができる。

本発明の消臭性繊維（以下〔A〕という）は、陰イオン官能基の消臭活性を示す消臭性繊維（以下〔B〕という）と混用することにより、消臭スペクトラムの広範で高度の消臭機能を有し、特にタバコの煙臭の消臭機能繊維から選ばれたものを使用するのが好ましい。

消臭性繊維〔A〕と消臭性繊維〔B〕とを組合せ混用する方法は、混紡、混織、交撚、交紡、交編等の手段がある。これらの手段を適用して糸条物、織物、編物、不織布の形態として様々な最終用向けに消臭スペクトラムの広範な高度の消臭機能を有する高次加工繊維製品を得ることができる。

これらの繊維製品の繊維構成は、消臭性繊維〔A〕が少なくとも5重量％好ましくは10重量％、消臭性繊維〔B〕が少なくとも0.1重量％好ましくは少なくとも1重量％の混用率でなり、適宜汎用の繊維を併せ混用することもできる。

かくして、混用高次加工繊維製品は消臭性繊維〔A〕によるカルボニル化合物等酸性化合物由来の臭気の除去と共に消臭性繊維〔B〕による塩基性化合物由来の臭気の除去も可能となり、耐久性のある複合臭の消臭効果を発揮することができる。

本発明の消臭性繊維及び消臭性混用高次加工繊維を有する加工繊維製品を得ることができる。

消臭性繊維〔B〕の陰イオン性官能基は、カルボキシル基またはスルホン基であり、繊維中の含有量は 0.2～10当量/kg、更には 0.4～5当量/kg以上5当量/kgが好ましい。カルボキシル基の量が 0.2当量/kg未満であると消臭効果が小さく、10当量/kgを越えると繊維自体の吸湿、吸水性が高くなりすぎ洗濯時の形態安定性や耐久性が悪くなり、また洗濯後の風合いが硬化するため好ましくない。カルボキシル基とスルホン基は単独でも、共存していても良いが、多量に導入するにはカルボキシル基の方が容易であり且つ、性能的にも優れていることから、カルボキシル基の方が好ましい。消臭種を増やし、消臭性能を高めるために陰イオン性官能基に遷移金属を付与してもよい。

陰イオン性官能基例えばカルボキシル基は、繊維基質中のアミド基、アミノ基、水酸基等を利用してアクリル酸等をグラフト重合する方法、または例えばアクリル繊維をアルカリによって加水分解する方法、アクリル酸のようなカルボキシル基をもつポリマーを共重合するか、もしくはポリマーブレンドする方法等が挙げられる。更には湿式紡糸した後、未乾燥状態で前記ポリマーの水溶液に浸漬した後、乾燥する方法等により導入されたものである。

ここで遷移金属は、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、クロム、コバルト等を指し、遷移金属化合物は、銅化合物(CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等)、亜鉛化合物(ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 等)、鉄化合物(FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)、

ニッケル化合物(NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 等)、クロム化合物(CrSO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 等)、コバルト化合物(CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等)等を用いて繊維中に水溶液の含浸法等により導入される。消臭効果が顕著であるという点で、好ましくは銅化合物及び亜鉛化合物が用いられる。そのときの遷移金属の含有量は好ましくは 0.2~10当量/kg繊維、更に好ましくは 0.2~3 当量/kg繊維で用いられる。0.2当量/kg繊維未満では消臭効果が小さく、10当量/kg繊維を越えると陰イオン性基の含有量が小さくなるためアンモニア等の消臭効果が小さい。

消臭性繊維〔B〕は、セルロース系繊維、アクリロニトリル系合成繊維、ポリアミド繊維製品は、既知の防臭性繊維、抗菌性繊維を更に混用も効果が減殺されるものではない。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例で言及する各種試験及び繊維の評価方法は次の通りである。

I. 原綿の評価方法

(1) 洗濯試験

JIS-L-0217-103 法に準拠して試験した。

(2) 残存酸性基量の測定

繊維 1.0 g を10重量%塩化ナトリウム水溶液 300mlに入れ40℃恒温槽中で30時間振とうした後、精製水で付着塩化ナトリウムを十分に洗浄し、80℃で1時間乾燥して残存酸性基ナトリウム置換繊維とした。次いで、該繊維を96重量%硫酸 5 ml, 62重量%硝酸40ml, 70重量%過塩素酸 2 ml混合液中で電熱ヒーター上で5時間湿式分解を行った。ここで得られた液体を 100倍に精製水で希釈し、炎光分析

によりナトリウム定量分析を行い、このナトリウム量より残存酸性基量の測定を行った。

(3) 繊維の消臭性の耐染色性評価

繊維を、Kayanol Milling. Blue BW (日本化薬株式会社製商標、酸性染料 C. I. ACID BLUE 138) を 3.0% owf、均染剤としてミクレガー 2 N を 1.0% owf、pH調整剤として酢酸90重量%水溶液を 0.2cc/L を用いて、浴比 1 : 80、100°C にて60分間染色し、次いでアンモニア 1.0重量%水溶液でソーピングを10分間行った後充分水洗を行った。水洗後、染色繊維を十分に乾燥し、各種試験に供した。

(4) 繊維の悪臭物質吸着能の測定

悪臭物質に対する原綿の吸着性能の測定は、サンプル 1.0 g を入れた容量1000mlのテドラーバック中に、活性炭フィルターを通した清浄空気 600mlを所定濃度の悪臭成分と共に入れ、60分後の残存ガス濃度をガス検知管で測定し悪臭成分吸着量を求めた。悪臭成分は、カルボニル基を含有する化合物として0.04重量%のアセトアルデヒド水溶液 0.5mlを用い、また酸性化合物としては 2000ppmの硫化水素ガス10mlを用いた。

II. 混紡糸による消臭性繊維製品の評価

(1) 洗濯試験

JIS-L-0217-103 法に準拠して試験した。

(2) 悪臭物質の消臭性能の測定

容量1リットルのテドラーバッグの中に悪臭成分 600ミリリットルと共に繊維製品 1 g を入れ、60分後の残存ガス濃度を北川式ガス検知管で測定した。悪臭成分の初期濃度はカルボニル基を含有する化合物としてアセトアルデヒド100ppm、酸性化合物として酢酸 40ppm及び硫化水素 25ppm、塩基性化合物としてトリメチルアミン140p

pm及びアンモニア140ppmとした。

(3) 加工繊維製品の風合いの評価

5人のパネルによる製品の手触り評価内容を以下基準に従い5人の合計点で評価した。

硬くない 3点

やや硬い 2点

硬い 1点

(4) 繊維のタバコ臭の消臭性評価

繊維のタバコ臭の消臭性は、2リットルのマイヤーフラスコにタバコ（日本たばこ（株）製マイルドセブン）の喫煙時の副流煙を10秒間採取し、その中からシリンジを用いて0.5ミリリットルを600ミリリットルのマイヤーフラスコに注入したその中に各試料繊維1gを入れ2時間放置後、フラスコ内の臭い及び繊維自体の臭いを16人のパネルに次の基準で評点をつけ、パネル全員の評点を合計して得た総得点で評価した。

官能評価：全く効果無し - 1点

殆ど効果無し - 2点

やや効果有り - 3点

かなり効果有り - 4点

〔実施例1～8、比較例1〕

アクリロニトリル94.5重量%、アクリル酸メチル 5.0重量%、メタリルスルホン酸ナトリウム 0.5重量%を共重合して得られた重合体を70重量%の硝酸に溶解して重合体濃度15.5重量%の紡糸原液を調製した。該紡糸原液を0.06mmの細孔を有する紡糸口金を通して0℃に保った37重量%の硝酸系凝固浴にトウ形態で紡出し、水洗後沸水中で9倍に延伸し未乾燥繊維を得た。該繊維のスルホン酸基の含有量を測定したところ、0.056mol/kg繊維であった。

該未乾燥繊維を重合度1630（分子量約70,000）のポリエチレンジイミン（株式会社日本触媒製） 1.3重量％（実施例1）、 2.5重量％（実施例2）、 3.8重量％（実施例3）、 6.3重量％（実施例4）、 12.5重量％（実施例5）をそれぞれ含む水溶液（20℃）に1分間浸漬処理を行い脱水した。この時の絞り率は80重量％であった。脱水後80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行い、実施例1～5の繊維を得た。

比較例1として、ポリエチレンジイミン水溶液処理を磷酸によりpH4に磷酸塩置換した重合度1630（分子量約70,000）のポリエチレンジイミン磷酸塩で実施例2と同様の処理を行い繊維を得た。

これらの得られた繊維及び、得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維及び、得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表1に示す。

〔実施例6、7〕

実施例2において、湿熱処理を省いた繊維（実施例6）、及び湿熱処理を190℃の飽和蒸気で5分間の処理に変えて得た繊維を得た。これらの得られた繊維（実施例7）及び、得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維及び、得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表1に示す。

〔実施例8〕

実施例1で用いた未乾燥繊維を脱水後80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行った後、分子量約70,000のポリエチレンジイミン12.0重量％の20℃水溶液に1分間浸漬処理を行い脱水した。この時の絞り率は17重量％であった。次いで80℃で乾燥を1時間行い、実施例8の繊維を得た。得られた繊維及び、得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維、及び

得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表 1 に示す。

(表1)

	アミン化合物		酸性 基の 結合 率 mol%	繊維 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	洗濯10回 後消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	染色処理後 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維		繊維 接 着
	アミノ基 含有量 mol/kg繊維	塩置換						
実施例1	0.06	無	70	2.0	1.4	1.2	0.5	無
実施例2	0.12	無	83	3.6	2.9	2.5	0.5	無
実施例3	0.18	無	92	4.5	3.3	3.0	0.5	無
実施例4	0.30	無	93	4.5	3.8	3.4	0.7	無
実施例5	0.60	無	93	4.5	4.5	3.5	0.7	無
比較例1	0.18	有	5	0.5	0.9	0.1	0	無
実施例6	0.12	無	32	3.6	0.7	0.6	0.2	無
実施例7	0.12	無	92	3.6	0.2	2.1	0.4	有
実施例8	0.18	無	5	4.0	0.7	0.7	0.1	無

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 5 は、10 回洗濯を繰り返した後の繊維及び染色処理した繊維は、アセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能が優れたものであった。これに対して、未乾燥繊維に塩置換したポリエチレンイミンを処理した比較例 1 の繊維は、実施例 2 の同一付量の繊維に比較して酸性基の結合率が低く、10 回洗濯を繰り返した繊維（及び染色処理した繊維）のアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能について、洗濯（及び染色処理）をする前の繊維と比べて低下率が大きいものであった。実施例 6 及び実施例 8 の繊維はポリエチレンイミン処理の後熱処理して得られたものである。これら実施例の繊維は熱処理の条件の如何によらず、消臭性能の耐洗濯（耐染色処理）性は比較例 1 の繊維よりもはるかに優れたものであった。

また、実施例 7 の 190℃の水蒸気処理をした繊維は、接膠着が激しいものであった。

〔実施例 9〕

実施例 1 で用いた未乾燥繊維に、重合度 1,630（分子量約 70,000）のポリエチレンイミン 6.3 重量％とフタロシアニン銅 10 重量％のエマルジョン溶液に 20℃で 1 分間浸漬処理を行い脱水した。この時の絞り率は 100 重量％であった。脱水後 80℃で 1 時間乾燥し、オートクレーブで 120℃の飽和蒸気にて 5 分間の湿熱処理を行い繊維を得た。得られた繊維、及び得られた繊維を 10 回洗濯を繰り返した後の繊維、及び得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表 2 に示す。

〔実施例 10～12、比較例 2〕

1.85mol/kg のカルボキシル基を含有するカルボキシメチルセルロース繊維にキトサン（高松油脂株式会社製）を 0.3 重量％（比較例 2）、5.0 重量％（実施例 10）、10.0 重量％（実施例 11）、30.0

重量%（実施例12）水溶液に20℃で1分間浸漬処理し、絞り率100%に脱水した。脱水後120℃で15分間乾燥した後、オートクレーブで110℃の飽和蒸気にて3分間湿熱処理を行い実施例10～12の繊維及び比較例2の繊維を得た。得られた繊維及び、得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維及び、得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表2に示す。

〔表 2〕

	アミン化合物		酸性 基の 結合 率 mol %	繊維 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	洗濯10回 後消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	染色処理後 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維		繊維の接 着
	アミノ基 含有量 mol/kg繊維	水 溶 性						
実施例 4	0.30	S	93	4.5	3.8	3.4	0.7	無
実施例 9	0.30	I	8	0.8	0.7	0.6	0.1	有
実施例10	0.31	S	51	2.2	1.8	0.9	0.3	無
実施例11	0.62	S	63	2.5	2.5	1.3	0.3	無
実施例12	1.89	S	89	4.5	4.5	1.8	0.4	無
比較例 2	0.02	S	41	0.2	0	0	0	無

※ アミン化合物の水溶性：Sは水溶性、Iは水不溶性をそれぞれ示す。

表 2 から理解されるようにアミノ基含有量が $0.3 \sim 1.89 \text{ mol/kg}$ である実施例 9 ～ 12 の繊維は、アミノ基含有量 0.02 mol/kg の比較例 2 の繊維に対して含有アミノ基の種類を問わず該繊維及び、洗濯を 10 回繰り返した後の繊維のアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能は良好なものであった。

〔比較例 3〕

アクリロニトリル79.0重量%、アクリル酸21.0重量%を共重合して得られた重合体を75重量%の硝酸に溶解して重合体濃度16.0重量%の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を0.06mmの細孔を有する紡糸口金を通して0℃に保った25重量%の硝酸系凝固浴に紡出し、水洗後沸水中で8倍に延伸し、未乾燥繊維を得た。この未乾燥繊維のカルボキシル基の含有量を測定したところ、2.72mol/kg繊維であった。

この未乾燥繊維を重合度1,630（分子量約70,000）のポリエチレンイミン2重量%のエタノール溶液に20℃で3分間浸漬処理を行い脱水した。この時の絞り率は150%であった。脱水後60℃で1時間乾燥し、比較例8の繊維を得た。得られた繊維及び得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維及び得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表4に示す。また、繊維の洗濯後の重量変化率を下式に従って求めた。

$$\text{洗濯重量変化率 (\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

ただし W_1 は洗濯前の乾燥試料重量、 W_2 は洗濯後の乾燥試料重量である。

(表 3)

	アミノ 基 含有量	酸性基含有量 mol/kg	繊維 消臭性能 アセト アルデヒド mg当量/kg繊維	洗濯10回後 消臭性能 アセト アルデヒド mg当量/kg繊維	洗濯重量 変化率 (%)	染色処理後 消臭性能 アセト アルデヒド mg当量/kg繊維
比較例 3	0.18	0.272	4.5	0.6	13.8	0.0
実施例 2	0.12	0.06	3.6	2.9	1.3	2.5

表 3 で理解されるように、カルボキシル基を繊維当たり 2.5mol/kg 繊維以上含有した比較例 3 の繊維は、洗濯を繰り返すことで繊維の溶出が見られ、洗濯 10 回後および染色後にはアセトアルデヒドに対する消臭性能は極めて低いものであった。

〔実施例 13～17、比較例 4～5〕

アクリロニトリル 74.7 重量%、塩化ビニリデン 25.0 重量%、メタリルスルホン酸ナトリウム 0.3 重量% を共重合して得られた重合体をジメチルホルムアミドに溶解して重合体濃度 18.0 重量% の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を 0.15mm の細孔を有する紡糸口金を通して 30°C に保った 75 重量% のジメチルホルムアミド系凝固浴に紡出し、 80°C に保った 75 重量% のジメチルホルムアミド系延伸浴中で 5.0 倍延伸し、水洗後沸水中で 1.2 倍に延伸した。得られた未乾燥繊維は、95.3 重量% の膨潤度を示した。この繊維のスルホン基の含有量を測定したところ、 0.10mol/kg 繊維であった。

この繊維を分子量約 30,000 のポリアリルアミン pH10 水溶液 0.03 重量% (比較例 4)、0.15 重量% (実施例 13)、0.5 重量% (実施例 14)、3.0 重量% (実施例 15)、5.0 重量% (実施例 16)、10.0 重量% (実施例 17)、15.0 重量% (比較例 5) を 25°C で 1 分間浸漬処理を行い脱水した。この時の絞り率は 100 重量% であった。処理繊維を脱水後 80°C で 1 時間乾燥し、オートクレーブで 120°C の飽和蒸気にて 5 分間の湿熱処理を行い実施例 13～17 及び比較例 4～5 の繊維を得た。得られた繊維及び、得られた繊維を 10 回洗濯を繰り返した後の繊維及び、得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表 4 に示す。

〔表 4〕

	アミノ 基量 mol/kg 繊維	アミンの 水溶性	酸性基 の 結合率 mol%	繊維 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	洗濯10回 後消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	染色処理		繊維接 着
						後消臭性能	アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	
実施例13	0.034	S	51	1.4 0.4	1.2 0.4	1.1	0.4	無
実施例14	0.114	S	63	1.8 0.5	1.6 0.5	1.5	0.4	無
実施例15	0.682	S	85	3.0 0.7	2.5 0.5	2.3	0.4	無
実施例16	1.136	S	87	4.5 0.7	3.3 0.6	3.1	0.5	無
実施例17	2.273	S	93	4.5 0.7	3.8 0.7	3.4	0.7	無
比較例 4	0.006	S	12	0.7 0.1	0.0 0.1	0.0	0.0	無
比較例 5	3.409	S	93	4.5 0.7	4.1 0.7	4.0	0.7	有

※アミン水溶性：アミン化合物の水溶性を示す。Sは水溶性、Iは水不溶性をそれぞれ表わす。

表4に明らかなように、分子量約30,000のポリアリルアミンpH10水溶液を結合したアミノ基含有量 0.034～0.27mol/kg繊維の実施例13～17の繊維は、アミノ基含有量0.006mol/kg繊維の比較例4の繊維に対して、10回洗濯を繰り返した後の繊維及び染色処理した繊維のアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能は優れたものであった。また接膠着は見られなかった。これに対して、アミノ基含有量 3.41mol/kg繊維の比較例5の繊維は、接膠着が激しいものであった。

〔実施例18～21〕

アクリロニトリル94.6重量%、アクリル酸メチル 5.0重量%、イタコン酸 0.4重量%を共重合して得られた重合体を70重量%の硝酸に溶解して重合体濃度16.0重量%の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を0.06mmの細孔を有する紡糸口金を通して0℃に保った35重量%の硝酸系凝固浴に紡出し、水洗後沸水中で8倍に延伸し未乾燥繊維を得た。この繊維のカルボキシル基の含有量を測定したところ、0.06mol/kg繊維であった。

この未乾燥繊維を分子量約70,000のポリエチレンジイミン 1.3重量%（実施例18）、2.5重量%（実施例19）、3.8重量%（実施例20）の20℃水溶液に1分間浸漬処理を行い脱水（絞り率は80%）であった。脱水後80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行い実施例18～20の繊維を得た。また、実施例14の繊維において、湿熱処理をしないものを実施例21の繊維とした。得られた繊維、得られた繊維を10回洗濯を繰り返した後の繊維、及び得られた繊維を染色処理した繊維について、悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表5に示した。

〔表 5〕

	水蒸気 処理 の有無	酸性基 の 結合率 mol %	繊維 消臭性能		洗濯10回 後消臭性能		染色処理 後消臭性能	
			アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	硫化 水素 mg当量/kg繊維	アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	硫化 水素 mg当量/kg繊維	アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	硫化 水素 mg当量/kg繊維
実施例18	有	70	2.0	0.5	1.2	0.5	1.8	0.4
実施例19	有	81	3.5	0.6	2.5	0.5	1.8	0.4
実施例20	有	89	4.5	0.7	3.0	0.5	2.6	0.4
実施例21	無	45	3.6	0.6	0.8	0.2	0.8	0.2

表 5 によれば、実施例 18～20 は、水蒸気処理をしていない実施例 21 の繊維に比較して、10 回洗濯を繰り返した後の繊維及び、染色処理した繊維のアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能は、更に優れたものであった。

〔実施例 22～25〕

実施例 1 で用いた沸水中で 9 倍延伸した未乾燥繊維にポリエチレンイミンの分子量約 300（実施例 22）、分子量約 1,200（実施例 23）、分子量約 10,000（実施例 24）、分子量約 70,000（実施例 25）を 1.0 重量％水溶液に 20℃で 1 分間浸漬処理し、絞り率 100％に脱水した。脱水後 120℃で 15 分乾燥した後、オートクレーブで 120℃の飽和蒸気にて 5 分間湿熱処理を行い実施例 22～25 の繊維を得た。得られた繊維、得られた繊維を 10 回洗濯を繰り返した後の繊維及び、得られた繊維を染色処理した繊維について悪臭成分吸着試験を行った結果と酸性基の結合率を表 6 に示す。

〔表 6〕

	ポリエチレン ソイミン 分子量	酸性基 の 結合率 mol%	繊維 消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	洗濯10回 後消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維	染色処理 後消臭性能 アセトアル デヒド mg当量/kg繊維
実施例22	300	35	1.4 0.3	1.0 0.3	0.6 0.1
実施例23	1,200	53	1.5 0.4	1.1 0.3	1.0 0.3
実施例24	10,000	68	2.0 0.5	1.3 0.3	1.2 0.5
実施例25	70,000	70	2.0 0.5	1.4 0.5	1.2 0.5

表 6 から理解されるように、分子量 300～70,000のポリエチレンイミンを結合した実施例24～27の繊維は、10回洗濯を繰り返した後の繊維のアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能は優れたものであった。また、分子量1,200～70,000のポリエチレンイミンを結合した実施例23～25は、分子量 300のポリエチレンイミンを結合した実施例22の繊維に比較して、染色処理してもアセトアルデヒド及び硫化水素に対する消臭性能の低下は小さいものであった。

〔実施例26〕

実施例2で得られた繊維、及びアクリロニトリルとアクリル酸を重量比80：20の混合割合で共重合したポリマーを75%硝酸浴中に紡糸して得られた繊維、及び通常のアクリル繊維（旭化成工業（株）製カシミロンFK）の三者を構成比3：1：6の割合で10Nmの混紡紡績糸を作成し織物（密度：経、緯35本／インチ）とした。

〔実施例27〕

実施例2で得られた繊維、及びアクリロニトリルとアクリル酸を重量比80：20の混合割合で共重合したポリマーを75%硝酸浴中に紡糸して得られた繊維を1.5mol／リットルの塩化ナトリウムを含む20℃20%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した後、10%硫酸銅水溶液に浸漬後、水洗、脱水、乾燥して得られた遷移金属を含有する繊維、及び通常のアクリル繊維（旭化成工業（株）製カシミロンFK）の三者を構成比3：1：6の割合で実施例と同様に混紡紡績糸を作成し織物とした。

〔比較例6〕

スルホン酸を 0.06mol／kg繊維含有するアクリル繊維の織物に分子量70,000のポリエチレンイミン12重量%の20℃水溶液に1分間浸漬処理を行い、脱水した。この時の絞り率は17重量%であった。次いで80℃で乾燥を1時間行い、比較例6の繊維を得た。

実施例 26, 27 及び比較例 6 の織物について各種悪臭に対する消臭性能を、洗濯 10 回後の性能と併せて評価し、評価結果を表 7 に示す。

表 7 によれば、実施例 26 及び 28 は、比較例 6 に比べて洗濯 10 回後も良好であったことが分かる。また、風合いに関しても実施例 28 及び 29 は良好であったことが分かる。

〔実施例 28～31、比較例 7～8〕

実施例 2 で得られた繊維、及び実施例 2 の途中で得られた未乾燥繊維をポリアクリル酸水溶液に浸漬処理し、カルボキシル基の含有量が 0.1mol/kg 繊維から 15.0mol/kg 繊維となるようにした繊維と、通常のアクリル繊維（旭化成工業（株）製カシミロン FK）を 3 : 0.5 : 6.5 の割合で混紡した紡績糸で織物を構成した。

各織物を構成する繊維のカルボキシル基の含有量、及び悪臭に対する消臭性能の評価結果を表 8 に示す。

〔表 7〕 消臭試験における残存ガス濃度 (ppm)

	消 臭 性 能 評 価						風 合 い 評 価	タバコ煙 による 官能評価 (総合得点)
	悪 臭	アセトアルデヒド	酢酸	硫化水素	アンモニア	トリメチルアミン		
	悪臭初期濃度 (ppm)	100	40	25	140	140		
実施例 26	未洗濯	22	0	0	0	0	15	74
	洗濯10回後	26	0	0	0	0	15	76
実施例 27	未洗濯	25	0	0	1	5	15	71
	洗濯10回後	27	0	0	0	3	15	73
比較例 6	未洗濯	25	0	0	138	135	5	43
	洗濯10回後	88	35	23	129	131	10	25

(表8) 消臭試験における残存ガス濃度(ppm)

	悪 臭		アセトアル デヒド	酢酸	硫化 水素	アンモ ニア	トリメチ ルアミン	風合い 評価	タバコ煙に よる 官能評価 (総合得点)
	カル ボキシ ル基量 (mol/kg 繊維)	悪臭初期濃度 (ppm) 洗濯							
比較例 7	0.1	無	100	40	25	140	140	15	37
		10回	23	0	0	15	36	15	41
実施例 28	0.2	無	100	40	25	140	140	15	60
		10回	21	0	0	3	12	15	62
実施例 29	0.4	無	100	40	25	140	140	15	77
		10回	26	1	0	4	16	15	76
実施例 30	5.0	無	100	40	25	140	140	15	75
		10回	22	0	0	0	0	15	78
実施例 31	10.0	無	100	40	25	140	140	15	74
		10回	20	0	0	0	0	13	63
比較例 8	15.0	無	100	40	25	140	140	15	77
		10回	24	0	0	5	10	5	55

表 8 によれば、カルボキシル基含有量が 0.2～10mol/kg 繊維のもの（実施例 28～31）は、タバコ消臭性能にも優れていることが分かる。また、繊維の消臭性の洗濯耐久性も良好で、洗濯後の風合いも良好であったことが分かる。

〔実施例 32～35、比較例 9～10〕

アクリロニトリル 74.7 重量％、塩化ビニリデン 25.0 重量％、メタリルスルホン酸ナトリウム 0.3 重量％を共重合して得られた重合体をジメチルホルムアミドに溶解して重合体濃度 18.0 重量％の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を 0.15mm の細孔を有する紡糸口金を通して 30℃ に保った 75 重量％のジメチルホルムアミド系凝固浴に紡出し、80℃ に保った 75 重量％のジメチルホルムアミド系延伸浴中で 5.0 倍延伸し、水洗後沸水中で 1.2 倍に延伸した。得られた未乾燥繊維を分子量約 70,000 のポリエチレンイミン 3.8 重量％の 20℃ 水溶液に 1 分間浸漬処理を行い絞り率が 80％となるように脱水し、80℃ で 1 時間乾燥後、オートクレーブで 120℃ の飽和蒸気にて 5 分間の湿熱処理を行い得た繊維と、アクリロニトリルとアクリル酸を重量比 80：20 の混合割合で共重合したポリマーとポリアクリロニトリルを 30：70 の割合でポリマーブレンドして得られた繊維のカルボキシル基に結合した銅の含有量を 0.05～6.0 当量/kg 繊維の範囲で変化させたアクリル繊維と、通常のポリエステル繊維を 3：0.5：6.5 の割合で混紡した紡績糸で織物を構成し、前記実施例 20 と同様の悪臭に対する消臭性能の評価を行った。

各織物を構成する繊維の銅含有量、及び悪臭に対する消臭性能の評価結果を表 9 に示した。

[表 9] 消臭試験における残存ガス濃度(ppm)

銅含有量 (当量/kg繊維)	悪臭初期 濃度 (ppm)	アセトアル デヒド	酢酸	硫化 水素	アンモ ニア	トリメチ ルアミン	風合い 評価	タバコ煙に よる 官能評価 (総合得点)
比較例 9	0.05	100	40	25	40	140	15	43
実施例32	0.1	25	0	0	3	9	15	63
実施例33	0.2	25	0	0	0	0	15	73
実施例34	3.0	22	0	0	0	0	15	77
実施例35	5.0	20	0	1	5	4	15	64
比較例10	6.0	21	0	0	10	44	15	57

表9によれば、銅の含有量が0.1～5当量/kg繊維の織物（実施例32～35）は、カルボニル基含有化合物及び酸性化合物ばかりでなく、塩基性化合物をも消臭し、かつタバコ消臭性能にも優れ、その風合いは良好であったことが分かる。

〔実施例36～40、比較例11～14〕

アクリロニトリル94.5重量%、アクリル酸メチル 5.0重量%、メタリルスルホン酸ナトリウム 0.5重量%を共重合して得られた重合体を70重量%の硝酸に溶解して重合体濃度15.5重量%の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を0.06mmの細孔を有する紡糸口金を通して0℃に保った37重量%の硝酸系凝固浴に紡出し、水洗後沸水中で9倍に延伸し未乾燥繊維を得た。

この未乾燥繊維を分子量約30000のポリアリルアミンpH10水溶液5.0重量%の25℃水溶液に1分間浸漬処理を行い、絞り率が100重量%となるように脱水して80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行い得られた繊維と、ナイロン繊維にカルボキシル基が0.8mol/kg繊維含有するようにアクリル酸をグラフト重合した繊維と、通常のアクリル繊維（カシミロンFK、旭化成工業株式会社製）との混率をそれぞれ変化させて混紡した紡績糸で編物を構成し、前記実施例20同様の悪臭に対する消臭性能の評価を行った。

各編物を構成する繊維のポリアリルアミン含有アクリル繊維と、カルボキシル基含有ナイロン繊維との混率、及び悪臭に対する消臭性能の評価結果を表10に示した。

(表10) 消臭試験における残存ガス濃度(ppm)

	各繊維混率（重量％）			悪臭初期濃度（ppm）					タバコ煙による 官能評価 （総合得点）
	ポリアリル アミン含有 繊維	カルボキ シル基含有 ナイロン 繊維	通常の アクリル 繊維	アセトアル デヒド	酢酸	硫化 水素	アンモ ニア	トリメチ ルアミン	
				100	40	25	140	140	
比較例11	0	100	0	89	36	24	0	0	45
比較例12	1	99	0	75	33	23	0	0	49
実施例36	5	95	0	40	26	19	0	0	64
実施例37	10	90	0	32	14	6	0	0	71
実施例38	30	5	65	22	0	0	0	0	77
実施例39	99	1	0	21	0	0	0	0	76
実施例40	99.9	0.1	0	20	0	0	0	1	73
比較例13	99.95	0.05	0	20	0	0	18	42	56
比較例14	100	0	0	19	0	0	129	136	47

表10によれば、ポリアリルアミン含有アクリル繊維の混率が5重量%以上で、かつカルボキシル基含有ナイロン繊維の混率が0.1重量%以上の繊維を用いた織物（実施例36～40）は、カルボニル基含有化合物及び酸性化合物ばかりでなく、塩基性化合物をも消臭し、かつタバコ消臭性能にも優れていることが分かる。

〔実施例41～45、比較例15～18〕

アクリロニトリル74.7重量%、塩化ビニリデン25.0重量%、メタリルスルホン酸ナトリウム0.3重量%を共重合して得られた重合体をジメチルホルムアミドに溶解して重合体濃度18.0重量%の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を0.15mmの細孔を有する紡糸口金を通して30℃に保った75重量%のジメチルホルムアミド系凝固浴に紡出し、80℃に保った75重量%のジメチルホルムアミド系延伸浴中で5.0倍延伸し、水洗後沸水中で1.2倍に延伸した。該繊維を分子量約30,000のポリアリルアミン5.0重量pH10水溶液中に25℃で1分間浸漬処理を行い、絞り率が100重量%となるように脱水後80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行い得た繊維と、通常のアクリル繊維（カシミロンFK；旭化成工業株式会社製）にカルボキシル基が2.0当量/kg繊維含有するようにアクリル酸をグラフト重合して得られた繊維のカルボキシル基に結合した亜鉛の含有量を0.2当量/kg繊維であるアクリル繊維と、前記アクリル繊維（カシミロンFK）をそれぞれ3：0.5：6.5の割合で混紡した紡績糸でそれぞれ織物を構成し、前記実施例20同様の悪臭に対する消臭性能の評価を行った。

各織物を構成する繊維のポリアリルアミン含有アクリル繊維と、亜鉛含有アクリル繊維との混率、及び悪臭に対する消臭性能の評価結果を表11に示す。

(表11) 消臭試験における残存ガス濃度(ppm)

	各繊維混率 (重量%)			悪臭初期濃度 (ppm)					タバコ煙による 官能評価 (総合得点)
	ポリアリル アミン含有 繊維	亜鉛含有 繊維	通常の 繊維	アセトアル デヒド	酢酸	硫化 水素	アンモ ニア	トリメチ ルアミン	
比較例15	0	100	0	100	40	25	140	140	42
比較例16	1	99	0	78	31	21	0	0	46
実施例41	5	95	0	43	22	17	0	0	66
実施例42	10	90	0	30	16	3	1	0	73
実施例43	30	5	65	20	0	0	1	2	78
実施例44	99	1	0	20	0	0	1	1	75
実施例45	99.9	0.1	0	20	0	0	2	3	72
比較例17	99.95	0.05	0	20	0	0	18	34	55
比較例18	100	0	0	18	0	0	135	129	47

表11によれば、ポリアリルアミン含有アクリル繊維の混率が5重量%以上で、かつ亜鉛含有アクリル繊維の混率が0.1重量%以上の繊維を用いた織物（実施例41～45）は、カルボニル基含有化合物及び酸性化合物ばかりでなく、塩基性化合物をも消臭し、かつタバコ消臭性能にも優れていることが分かる。

〔実施例46、比較例19〕

アクリロニトリル94.6重量%、アクリル酸メチル 5.0重量%、イタコン酸 0.4重量%を共重合して得られた重合体を70重量%の硝酸に溶解して重合体濃度16.0重量%の紡糸原液を調製した。この紡糸原液を0.06mmの細孔を有する紡糸口金を通して0℃に保った35重量%の硝酸系凝固浴に紡出し、水洗後沸水中で8倍に延伸し未乾燥繊維を得た。この繊維を分子量約70,000のポリエチレンジイミン 2.5重量%の20℃水溶液に1分間浸漬処理を行い絞り率が80%となるように脱水後80℃で1時間乾燥し、オートクレーブで120℃の飽和蒸気にて5分間の湿熱処理を行い得た繊維と、アクリロニトリルとアクリル酸を重量比80：20の混合割合で共重合したポリマーとポリアクリロニトリルを30：70の割合でポリマーブレンドして得られた繊維と、通常のアクリル繊維を3：1：6の割合で混紡した紡績糸で織物を構成した（実施例46）。比較例として、実施例46において湿熱処理をしない以外は同様にして織物を構成し、比較例19とした。実施例及び比較例につき、前記実施例2と同様の悪臭に対する消臭性能の評価と洗濯10回後と染色後の悪臭に対する消臭性能の評価を行った。その結果を表12に示す。

[表12] 消臭試験における残存ガス濃度(ppm)

	酸性基 の 結合率 mol%	消臭性能評価						タバコ煙 による 官能評価 (総合得点)	
		悪臭	アセトアル デヒド	酢酸	硫化 水素	アンモニア	トリメチル アミン		
実施例 46	81	悪臭初期濃度 (ppm)	100	40	25	140	140	74	
		未洗濯	22	0	0	0	0		76
		洗濯10回後	26	0	0	0	0		
比較例 19	45	染色後	32	1	0	1	0	73	
		未洗濯	25	0	0	1	0		55
		洗濯10回後	76	35	1	0	0		
		染色後	69	38	0	1	0		

表12によれば、アクリル系合成繊維にポリエチレンジイミンを生糸処理する際に湿熱処理を行い、酸性基とポリエチレンジイミンの結合率を 50mol/kg 繊維以上としたものは、カルボニル基含有化合物及び酸性化合物に対する消臭性能が洗濯10回後及び染色後において良好であったことがわかる。

産業上の利用の可能性

本発明の消臭性繊維は、カルボニル化合物等酸性化合物に由来する臭気を優れて吸着して除去する性能を有し、この臭気除去性能が染色等の加工、多数回の洗濯によっても低下することがない。本発明の消臭性繊維は、紡織用繊維原料として用いて衣料、寝装用繊維製品等のあらゆる繊維高次加工製品を耐久性の消臭効果を有する製品を提供することができる。

本発明の消臭性繊維と、陰イオン性官能基を繊維基質に含む塩基性の化合物等に由来する臭気除去活性を有する消臭性繊維と混用して得られる布帛等の繊維高次加工製品は、酸性物質由来の臭と塩基性物質由来の臭等の複合した臭気を除去することができ、しかもその除去性能は洗濯等に耐久性があるものである。本発明に係る消臭性繊維をこのように混用した繊維高次製品は、種々の臭いが混在したタバコ臭のような複合臭に対して永もちのする消臭効果をもっている。

請 求 の 範 囲

1. 繊維基質中に酸性基が $0.01 \sim 2.5 \text{ mol / kg}$ 繊維の割合で含有する繊維であって、かつ該繊維がアミノ基含有化学物質をアミノ基として $0.03 \sim 3 \text{ mol / kg}$ 繊維の割合で、少なくとも前記アミノ基の一部で前記酸性基との結合を介して担持してなるものであることを特徴とする消臭性繊維。
2. 酸性基の結合率が $50 \sim 100 \text{ mol \%}$ であることを特徴とする請求の範囲 1 記載の消臭性繊維。
3. 酸性基がカルボキシル基又はスルホン基であることを特徴とする請求の範囲 1 記載の消臭性繊維。
4. 化学物質が分子量 $1,000 \sim 200,000$ のポリアミンであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の消臭性繊維。
5. 繊維がアクリロニトリル系合成繊維であることを特徴とする請求の範囲 1 記載の消臭性繊維。
6. 繊維基質中に繊維あたり酸性基が $0.01 \sim 2.5 \text{ mol / kg}$ 繊維の割合で含有する繊維に、分子量 $1,000 \sim 200,000$ の水溶性ポリアミン化合物の溶液を該ポリアミン化合物がアミノ基として $0.03 \sim 3 \text{ mol / kg}$ 繊維の割合で含むように付与し、次いで熱処理して前記のポリアミン化合物を前記酸性基に結合せしめ繊維に固着することを特徴とする消臭性繊維の製造方法。
7. 酸性基がカルボキシル基又はスルホン基であることを特徴とする請求の範囲 6 記載の消臭性繊維の製造方法。
8. 繊維がアクリロニトリル系合成繊維であることを特徴とする請求の範囲 6 又は 7 記載の消臭性繊維の製造方法。
9. 繊維基質中に繊維あたり酸性基が $0.01 \sim 2.5 \text{ mol / kg}$ 繊維の割合で含有するアクリロニトリル系合成繊維が湿式紡糸され、延伸を

経て未だ一度も乾燥されない状態において、該繊維に分子量1,000～200,000の水溶性ポリアミン化合物の溶液と接触せしめ、前記水溶性ポリアミン化合物をアミノ基として0.03～3 mol/kg繊維の割合で前記繊維に付与し、次いで100℃以上の温度で熱処理して前記ポリアミン化合物を前記酸性基と結合せしめ繊維に固着することを特徴とする消臭性アクリロニトリル系合成繊維の製造方法。

10. 酸性基がカルボキシル基又はスルホン基であることを特徴とする請求の範囲9記載の消臭性アクリロニトリル系合成繊維の製造方法。

11. 繊維基質中に酸性基が0.01～2.5/kg繊維の割合で含有され、且つアミノ基含有化学物質がアミノ基として0.03～3 mol/kg繊維の割合で、少なくとも前記アミノ基の一部で前記酸性基との結合を介して繊維に担持されてなる消臭性繊維(A)を少なくとも5重量%、及び繊維基質中に0.2～10当量/kg繊維の陰イオン性官能基を含有する繊維若しくは繊維基質中、繊維あたり0.2～10当量/kg繊維の遷移金属と結合した陰イオン性官能基を含有する繊維(B)を少なくとも0.1重量%を混用して含む消臭性繊維製品。

12. アミノ基含有化学物質が分子量1,000～200,000のポリアミンである請求の範囲11項記載の消臭性繊維製品。

13. 遷移金属が銅又は亜鉛である請求の範囲11又は12項記載の消臭性繊維製品。

14. 消臭性繊維(A)がアクリロニトリル系合成繊維である請求の範囲11、12及び13項のいずれかに記載される消臭性繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ D06M15/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ D06M15/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	JP, 8-74177, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 19, 1996 (19. 03. 96) (Family: none)	1 - 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 1, 1996 (01. 05. 96)

Date of mailing of the international search report

May 14, 1996 (14. 05. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ D06M15/61

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ D06M15/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E	J P, 8-74177, A (旭化成工業株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96) (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 96

国際調査報告の発送日

14.05.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

淵野 留香

印

3B

9048

電話番号 03-3581-1101 内線 3320

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.